



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C09K 9/02, G02B 1/10</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/50533</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 31 août 2000 (31.08.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00397 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 17 février 2000 (17.02.00) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 99/02437 26 février 1999 (26.02.99) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Charenton Cedex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> MAISONNIER, Sylvette [FR/FR]; 4, rue des Pommiers, F-95330 Domont (FR). TARDIEU, Pascale [FR/FR]; 7, rue Plichon, F-75011 Paris (FR). CANO, Jean-Paul [FR/FR]; 17, rue Aristide Briand, F-94430 Chennevières-sur-Marne (FR). WAJS, Georges [FR/FR]; 69, avenue Danielle Casanova, F-94200 Ivry-sur-Seine (FR). VAIRON, Jean-Pierre [FR/FR]; 7, rue Alfred Nomblot, F-92340 Bourg-la-Reine (FR). CHARLEUX, Bernadette [FR/FR]; 13, rue du Lieutenant Heitz, F-94300 Vincennes (FR). <b>(74) Mandataire:</b> BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PREPARING A LATEX WITH PHOTOCHROMIC PROPERTIES AND USES THEREOF, PARTICULARLY IN OPHTHALMOLOGY <b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE PREPARATION D'UN LATEX A PROPRIETES PHOTOCHROMIQUES ET SES APPLICATIONS, EN PARTICULIER DANS LE DOMAINE OPHTALMIQUE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a method for preparing a latex consisting in: preparing an aqueous emulsion (I) of a composition (A) comprising: at least an organic monomer Z with a C=C group, capable of free radical polymerisation, and one or several organic photochromic compound(s); and (2) polymerisation in the presence of a water-soluble initiator of composition A of organic monomer(s) to obtain said latex with photochromic properties. The invention is useful in ophthalmic optics.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Le procédé de préparation d'un latex selon l'invention comprend (1) la préparation d'une émulsion aqueuse I d'une composition A comprenant: au moins un monomère organique Z à groupement C=C, polymérisable par voie radicalaire, et un ou plusieurs composé(s) photochromique(s) organique(s), et (2) la polymérisation en présence d'un amorceur soluble dans l'eau de la composition A de monomère(s) organique(s) afin d'obtenir ledit latex à propriétés photochromiques. Application à l'optique ophtalmique.</p>		

J1046 U.S. PTO  
09/939151  
08/24/01

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de préparation d'un latex à propriétés photochromiques et ses applications, en particulier dans le domaine ophtalmique

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un latex photochromique, les films minces photochromiques obtenus à partir de ce dernier et les articles revêtus de tels films minces, en particulier des lentilles ophtalmiques photochromiques.

5 Le photochromisme est un phénomène connu depuis de nombreuses années. On dit qu'un composé est photochromique par exemple lorsque ce composé, irradié par un faisceau lumineux, dont certaines longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet, change de couleur et revient à sa couleur originelle dès que l'irradiation cesse.

10 Les applications de ce phénomène sont multiples, mais une des applications connues plus particulièrement intéressante concerne le domaine de l'optique ophtalmique, dans la fabrication de lentilles ou verres pour lunettes, en vue de filtrer les radiations lumineuses en fonction de leur intensité.

15 L'incorporation de composés photochromiques dans un matériau organique constituant une lentille ophtalmique, permet d'obtenir un verre dont le poids est considérablement réduit par rapport aux lentilles classiques en verre minéral qui comportent des halogénures d'argent à titre d'agent photochromique.

20 Un procédé répandu pour la fabrication de lentilles ophtalmiques en matériau organique photochromique est le procédé dit de "transfert thermique" dans lequel des composés photochromiques, de nature organique, tels que des spirooxazines ou des chromènes, sont appliqués sur la lentille au moyen d'un support temporaire tel qu'un vernis, puis la lentille revêtue est chauffée afin de provoquer le transfert

25

du composé photochromique du vernis sous la surface principale de la lentille. Ce procédé est décrit notamment dans les brevets US-A-4,286,957 et US-A-4,880,667.

5 Une autre technique dite de "moulage sur place ( cast in place )" consiste à incorporer les composés photochromiques organiques dans un mélange polymérisable conduisant à un matériau organique transparent, à introduire celui-ci dans un moule et à provoquer sa polymérisation.

Après démoulage, on obtient une lentille ophtalmique photochromique dont les pigments photochromiques sont incorporés dans  
10 l'ensemble de la masse de cette lentille.

Cette dernière technique présente deux inconvénients majeurs :

Elle nécessite des quantités importantes de pigments photochromiques qui sont des composés dont la synthèse est coûteuse.

15 Les amorceurs utilisés lors de la polymérisation dégradent les pigments photochromiques, ce qui est susceptible d'entraîner une diminution des performances photochromiques. Par ailleurs, la présence des produits de dégradation, généralement colorés, peut éventuellement altérer l'aspect de la lentille finale, la rendant alors inapte pour son application.

20 En outre, dans les deux techniques ci-dessus, les performances des pigments photochromiques dépendant étroitement du matériau dans lequel ils sont incorporés, il a fallu développer des matériaux organiques spécifiques propres à l'incorporation de tels pigments.

25 Or certains matériaux organiques utilisés dans l'optique ophtalmique tels que le polycarbonate (matériau thermoplastique généralement transformé par moulage par injection) présentent une matrice polymérique qui est peu favorable au photochromisme.

30 Une technique avantageuse et alternative aux techniques de transfert thermique ou de "moulage sur place" consiste à appliquer un revêtement photochromique sur une lentille ophtalmique préformée.

Il est ainsi possible de s'affranchir de la nature du matériau constituant la lentille ophtalmique sur laquelle le revêtement photochromique est appliqué.

35 Une telle technique est décrite dans son principe général, par exemple, dans le brevet EP-A-146136 et plus particulièrement, dans le cas

de vernis polyuréthannes photochromiques, dans la demande de brevet WO 98/37115.

Il est donc souhaitable de fournir de nouveaux vernis photochromiques utilisables dans le domaine de l'optique ophtalmique qui présentent des propriétés améliorées, en particulier compte tenu des directives internationales visant à la réduction de solvants organiques

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un latex ayant des propriétés photochromiques, dont les propriétés n'évoluent pas ou peu au cours du temps, conduisant après séchage à des films minces photochromiques transparents, utilisables sur des lentilles ophtalmiques.

On a déjà décrit dans l'art antérieur des émulsions aqueuses renfermant un pigment photochromique.

Le brevet russe RU-2095836 décrit un procédé d'obtention de microcapsules photochromiques trouvant leur application essentielle en tant qu'agents d'authentification de documents officiels .

Selon le procédé décrit dans ce brevet, on dissout un composé photochromique, en l'occurrence le 6- nitro -1,3,3 -triméthyl styrène (2H-1-benzopyranne)-2,2-indoline, dans un mélange de méthacrylates d'oligoesters polyfonctionnels (en l'occurrence un mélange de di(méth)acrylate d'éthylène glycol (DMEG) et de di(méth)acrylate de triéthylène glycol), en présence d'un amorceur peroxyde de benzoyle.

Le mélange est émulsifié dans une solution aqueuse renfermant un sel d'ammonium d'un copolymère d'acrylate de butyle et d'acide (méth)acrylique.

On introduit alors dans l'émulsion formée un mélange d'une résine mélamine-formaldéhyde-alcool polyvinylique puis on forme une enveloppe réticulée, tout en polymérisant simultanément le cœur des microcapsules.

Les microcapsules ainsi obtenues présentent un diamètre de 3 à 5µm, ce qui les rend inutilisables pour des dépôts de fines couches de 3 à 20µm.

Par ailleurs, la suspension de microcapsules obtenue présente une couleur résiduelle rose en l'absence d'irradiation, à l'état non excité, ce qui n'est pas souhaitable pour une application ophtalmique.

Le procédé de préparation d'un latex à propriétés

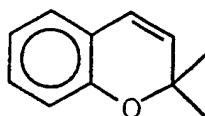
photochromiques selon l'invention comporte les étapes suivantes :

(1) la préparation d'une émulsion aqueuse (I) d'une composition

A comprenant :

- au moins un monomère organique Z à groupements  $C=C$ ,  
5 polymérisable par voie radicalaire, et
- un ou plusieurs composé(s) photochromique(s) organique(s)  
comportant un noyau de formule :

10



15

(2) la polymérisation en présence d'un amorceur soluble dans l'eau de la composition A de monomère(s) organique(s) afin d'obtenir ledit latex à propriétés photochromiques.

Les inventeurs ont constaté qu'en polymérisant en émulsion aqueuse, c'est à dire avec un amorceur soluble dans l'eau, le(s)  
20 monomère(s) Z et le composé photochromique tels que définis ci-dessus, on obtenait de manière surprenante un latex photochromique présentant les propriétés recherchées.

Comme cela est bien connu, les latex sont des dispersions stables d'un ou plusieurs polymères dans un milieu aqueux.

25 Sans vouloir donner d'interprétation limitative à l'invention, on peut penser que la présence de l'amorceur en solution aqueuse implique un contact réduit entre les radicaux créés en phase aqueuse et le composé photochromique présent dans la phase organique et que la dégradation éventuelle du composé photochromique s'en trouve particulièrement  
30 minimisée.

Les monomères Z à groupement  $C=C$  polymérisables recommandés sont des monomères de type (méth)acrylate d'alkyle, préférentiellement de type mono(méth)acrylate.

35 Les monomères Z préférés sont choisis parmi les

(méth)acrylates d'alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  et préférentiellement les mélanges de monomères acrylate d'alkyle en  $C_2$  -  $C_{10}$  et de méthacrylate d'alkyle en  $C_1$ - $C_3$ .

5 Par ailleurs, on a constaté que les performances des pigments photochromiques sont fortement améliorées lorsqu'ils sont incorporés dans des matrices de faible température de transition vitreuse.

Ainsi, d'une manière générale, il est souhaitable que le polymère final issu du séchage du latex obtenu selon le procédé de l'invention présente une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure ou égale à 10  $0^{\circ}\text{C}$ .

Ainsi donc, préférentiellement, au moins un monomère Z est susceptible de conduire, par homopolymérisation à un homopolymère possédant une  $T_g$  inférieure à  $0^{\circ}\text{C}$ , et de préférence inférieure à  $-20^{\circ}\text{C}$  et mieux encore inférieure à  $-30^{\circ}\text{C}$ . Ces monomères seront appelés dans la 15 suite "monomères basse  $T_g$ ".

Parmi les monomères basse  $T_g$  particulièrement recommandés, on peut citer l'acrylate de butyle ( $T_g$  homopolymère :  $-55^{\circ}\text{C}$ ), de propyle ou d'éthyle.

Il est généralement souhaitable d'utiliser un mélange de 20 monomères Z constitué d'un monomère basse  $T_g$  défini ci-dessus et d'au moins un second monomère Z susceptible de conduire par homopolymérisation à un homopolymère de  $T_g$  plus élevée améliorant les propriétés mécaniques. Ces monomères seront appelés dans la suite "monomères haute  $T_g$ ".

25 Comme monomère haute  $T_g$ , on peut citer le méthacrylate de méthyle ( $T_g$  homopolymère =  $105^{\circ}\text{C}$ )

Préférentiellement, le monomère basse  $T_g$  représente au moins 40%, de préférence au moins 50% en poids par rapport au poids total des monomères Z de la composition A.

30 Une composition A préférée renferme un mélange d'acrylate de propyle, de butyle, ou d'hexyle et de méthacrylate de méthyle, d'éthyle ou de propyle.

La composition A peut également comprendre un ou plusieurs agents réticulants, tels que par exemple, des di(méth)acrylate de 35 poly(alkylène glycols). Parmi les agents réticulants préférés on peut citer

le méthacrylate de glycidyle (GMA) qui conduit à une réticulation intraparticulaire, mais aussi interparticulaire (en présence de pipérazine) et le diméthacrylate de di(éthylèneglycol).

5 Ces agents réticulants peuvent représenter jusqu'à 10%, mais généralement représentent jusqu'à 5% en poids de la composition A.

La polymérisation en émulsion de la composition A conduit selon le cas à des particules d'homopolymères ou de copolymères statistiques.

10 L'invention comprend également dans sa portée le cas de latex à particules au moins biphasiques, en particulier comportant une structure de type cœur/écorce.

Une telle structure est obtenue en ajoutant au latex issu de la polymérisation au moins partielle de la composition A une seconde émulsion aqueuse (II) renfermant une composition B d'au moins un monomère organique polymérisable par voie radicalaire puis en polymérisant ladite composition B.

Les monomères de la composition B sont choisis de préférence parmi les mêmes familles de monomères que ceux utilisés dans la composition A.

20 Dans ce cas les monomères Z utilisés dans la composition B peuvent conduire à un homopolymère de Tg supérieure à 0°C, dans la mesure où les pigments photochromiques sont situés dans le cœur des particules.

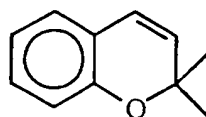
25 L'écorce plus rigide permet d'augmenter les propriétés mécaniques des films obtenus ultérieurement.

Les composés photochromiques organiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des composés photochromiques comportant un noyau de formule :

30

35





5

Préférentiellement, ces composés photochromiques ne comprennent pas de noyau indoline.

Les composés photochromiques sont préférentiellement des naphtopyrannes, en particulier ceux décrits dans les documents US-A-5,066,818, WO 93/17071, F-A-2688782.

10

Parmi les naphtopyrannes préférés, on peut citer les naphtopyrannes possédant deux groupements phényles substitués ou non sur le carbone en position adjacente à l'oxygène du noyau pyranique.

15

On a constaté que de tels composés photochromiques présentent une excellente résistance vis à vis de la dégradation par des radicaux en milieu aqueux.

Le composé photochromique est introduit en quantité suffisante pour obtenir l'effet photochromique recherché dans les films finals.

20

Les concentrations en composé photochromique varient généralement de 2 à 5% en poids par rapport au poids des monomères polymérisables présent dans le latex .

Les amorceurs solubles dans l'eau utilisés pour la polymérisation des compositions de l'invention sont des sels et composés possédant au moins une fonction hydrophile .

25

Parmi ces sels et composés, on peut citer les persulfates des métaux alcalins et d'ammonium, en particulier le persulfate de sodium ou de potassium, l'eau oxygénée, et le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidino propane).

30

On peut également utiliser des peroxydes partiellement hydrosolubles tels que le peracide succinique et l'hydroperoxyde de t-butyle.

On peut aussi employer des systèmes rédox tels que les persulfates associés à un ion ferreux .

35

On peut citer également l'hydroperoxyde de cumyle ou l'eau

oxygénée, en présence d'ions ferreux, sulfite ou bisulfite.

Parmi tous ces amorceurs, les amorceurs préférés sont les persulfates des métaux alcalins.

5 On utilisera préférentiellement le persulfate de sodium ou de potassium, plutôt que le sel d'ammonium, susceptible de provoquer des variations de pH qui peuvent créer quelques produits colorés de dégradation du composé photochromique.

La quantité d'amorceur est variable et peut être adaptée selon le cas.

10 Généralement, la quantité d'amorceur varie de 0,1 à 1% en poids par rapport au poids total des monomères polymérisables présents dans le latex.

15 Le latex est préparé en mélangeant le composé photochromique dans le ou les monomère(s) Z, généralement en milieu aqueux, de préférence en présence d'agents tensio-actifs, puis en provoquant la polymérisation au moyen de l'amorceur qu'on ajoute préférentiellement dans le mélange ci-dessus de façon progressive, en agitant vigoureusement.

20 Les agents tensio-actifs peuvent être des agents tensio-actifs ioniques tels que le dodécyl sulfate de sodium, le dodécylbenzène sulfate, le sulfonate de sodium ou les sulfates d'alcools gras éthoxylés, non ioniques tels que les alcools gras éthoxylés ou amphotères. On peut également utiliser un mélange d'agents tensio-actifs. Le système préféré est l'association d'agents tensio-actifs ioniques et non ioniques.

25 L'émulsion aqueuse de la composition peut encore comporter un agent tampon classique, et de ce fait le pH de l'émulsion reste constant (de préférence 5 à 7) pendant la préparation du latex.

Le temps de polymérisation varie généralement de 30 minutes à quelques heures.

30 Préférentiellement, l'amorceur et l'émulsion aqueuse sont chacun introduits progressivement dans le milieu réactionnel pendant la durée de l'étape de polymérisation.

35 Lors de la polymérisation, la température du mélange réactionnel est généralement comprise entre 50 et 90°C, température nécessaire pour l'activation de l'amorceur.

Préférentiellement encore, on introduit le mélange et l'amorceur de façon concomitante dans une solution aqueuse renfermant des tensio-actifs, solution appelée " pied de cuve ".

5 Les latex obtenus par le procédé de l'invention présentent un diamètre de particules compris entre 50 et 400nm, de préférence entre 80 et 300 nm et mieux encore entre 150 et 250nm.

L'extrait sec des latex représente généralement de 30 à 50% en poids de la masse totale du latex et préférentiellement de 40 à 50% en poids.

10 Une dilution est possible, par ajout d'eau si l'on souhaite diminuer l'extrait sec afin d'obtenir des vernis d'épaisseur plus faible.

Le pH des latex selon l'invention peut généralement varier de 5 à 7.

15 Les latex photochromiques selon l'invention peuvent être appliqués sur tout type de substrat par des techniques classiques connues de l'homme du métier, notamment :

par immersion dans le bain de latex photochromique (dip coating)

20 ou par application sur la surface du substrat suivie d'une centrifugation pour assurer une application uniforme des latex sur la surface.

Le film de latex est ensuite séché dans les conditions suivantes :

Température de séchage du film: Ambiante à 100°C;

Temps de séchage: 5 minutes à 1 heure. ‡

25 Les épaisseurs des films obtenus sont fixées en fonction de l'importance de l'effet photochromique recherché.

Généralement, et compte tenu de la quantité de composé photochromique présent dans le latex, l'épaisseur varie de 3 à 20 µm et mieux de 5 à 15 µm.

30 Les substrats préférentiels sur lesquels sont appliqués les latex obtenus par le procédé de l'invention sont tous substrats en verre organique couramment utilisés pour les lentilles ophtalmiques organiques.

35 Les substrats en polycarbonate (thermoplastique), en particulier les lentilles ophtalmiques fabriquées par la société Gentex Optics, sont les

substrats particulièrement recommandés sur lesquels sont appliqués les latex obtenus par le procédé de l'invention.

Parmi les autres substrats convenant, on peut citer des substrats obtenus par polymérisation des méthacrylates d'alkyle, en particulier des méthacrylates d'alkyle en  $C_1-C_4$  tels que le méthyl(méth)acrylate et l'éthyl(méth)acrylate, les dérivés allyliques tels que les allyl carbonates de polyols aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, les thio(méth)acryliques, les thiouréthannes, les (méth)acrylates aromatiques polyhéthoxylés tels que les bisphénolates diméthacrylates polyéthoxylés.

Parmi les substrats recommandés, on peut citer des substrats obtenus par polymérisation des allyl carbonates de polyols parmi lesquels on peut mentionner l'éthylèneglycol bis (allyl carbonate), le diéthylène glycol bis (2-méthyl carbonate), le diéthylèneglycol bis (allyl carbonate), l'éthylèneglycol bis (2-chloro allyl carbonate), le triéthylèneglycol bis (allyl carbonate), le 1,3-propanediol bis (allyl carbonate), le propylène glycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le 1,3-butènediol bis (allyl carbonate), le 1,4-butènediol bis (2-bromo allyl carbonate), le dipropylèneglycol bis (allyl carbonate), le triméthylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le pentaméthylèneglycol bis (allyl carbonate), l'isopropylène bisphénol-A bis (allyl carbonate).

Les substrats particulièrement recommandés sont les substrats obtenus par polymérisation du bis (allyl carbonate) du diéthylèneglycol, vendus sous la dénomination commerciale CR 39<sup>®</sup> par la société PPG INDUSTRIES (lentille ORMA<sup>®</sup> ESSILOR).

Parmi les substrats également recommandés, on peut citer les substrats obtenus par polymérisation des monomères thio(méth)acryliques, tels que ceux décrits dans la demande de brevet français FR-A-2 734 827.

Bien évidemment, les substrats peuvent être obtenus par polymérisation de mélanges des monomères ci-dessus.

Il est possible d'appliquer sur le film photochromique d'autres revêtements tels que des revêtements anti-abrasion et des revêtements anti-reflets.

Les revêtements durs anti-abrasion peuvent être tous

revêtements anti-abrasion connus dans le domaine de l'optique ophtalmique.

5 Parmi les revêtements durs anti-abrasion recommandés dans la présente invention, on peut citer les revêtements obtenus à partir de compositions à base d'hydrolysats de silane, en particulier d'hydrolysats d'époxyxilane, telles que celles décrites dans la demande de brevet français N° 93 026 49 et dans le brevet US -A-4,211,823.

10 Comme indiqué précédemment, la lentille ophtalmique selon l'invention peut comporter en outre un revêtement anti-reflets déposé sur le revêtement anti-abrasion.

A titre d'exemple, le revêtement anti-reflets peut être constitué d'un film mono- ou multicouche, de matériaux diélectriques tels que  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  ou  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ou leurs mélanges.

15 Il devient ainsi possible d'empêcher l'apparition d'une réflexion à l'interface lentille-air.

Ce revêtement anti-reflets est appliqué généralement par dépôt sous vide selon l'une des techniques suivantes :

Par évaporation, éventuellement assistée par faisceau ionique.

Par pulvérisation par faisceau d'ion.

20 Par pulvérisation cathodique.

Par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma.

Outre le dépôt sous vide, on peut aussi envisager un dépôt d'une couche minérale par voie sol/gel (par exemple à partir d'hydrolysats de tétraéthoxysilane).

25 Dans le cas où la pellicule comprend une seule couche, son épaisseur optique doit être égale à  $\lambda/4$  ( $\lambda$  est une longueur d'onde comprise entre 450 et 650 nm).

30 Dans le cas d'un film multicouche comportant trois couches, on peut utiliser une combinaison correspondant à des épaisseurs optiques respectives  $\lambda/4$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/4$  ou  $\lambda/4, \lambda/4, \lambda/4$ .

On peut en outre utiliser un film équivalent formé par plus de couches, à la place d'un nombre quelconque des couches faisant partie des trois couches précitées.

35 La présente invention concerne aussi des latex à propriétés photochromiques comprenant des particules de polymères comme définis

ci-dessus qui renferment une quantité effective d'au moins un composé photochromique tel que défini précédemment.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

5 Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

10 Préparation d'un latex acrylate de butyle (ABu)-méthacrylate de méthyle (MMA) statistique, à propriété photochromique.

Préparation du pied de cuve

15 0,82 g de tensio-actif DISPONIL<sup>®</sup> A 3065 (mélange d'alcools gras à 30 EO, 65% de matières actives) et 0,55 g de tensio-actif DISPONIL<sup>®</sup> FES ( $C_{12-14}(OCH_2CH_2)_{12}OSO_3^-Na^+$ ) sont solubilisés dans 148,9 g d'eau. On agite le mélange pendant 10 minutes puis on l'introduit dans un réacteur à doubles parois dont le couvercle comporte 5 entrées (pour l'azote, le thermomètre, l'agitateur, la coulée de l'amorceur et la coulée de l'émulsion).

20 Le mélange est dégazé pendant 1 heure à 70°C.

Préparation de l'émulsion I

25 De façon concomitante, on dissout 7,36 g de DISPONIL<sup>®</sup> A 3065 et 4,8 g de DISPONIL<sup>®</sup> FES dans 164,8 g d'eau tamponnée par ajout de 0,57 g de  $NaHCO_3$ . On agite la solution, puis, tout en maintenant l'agitation, on rajoute un mélange de 185,7 g d'acrylate de butyle et 79,6 g de méthacrylate de méthyle, mélange dans lequel on a précédemment incorporé 11,7 g d'un composé photochromique Pch : 8-méthoxy-3-(2-fluorophényl)-3-(4-méthoxyphényl)-3H-naphto[2,1-b] pyranne dont la  
30 synthèse est décrite dans le document WO 93/17071. La quantité introduite correspond à 4,41% en poids de composé Pch par rapport au poids des monomères ABu et MMA.

Préparation de la solution d'amorçage

En parallèle on dissout 1,6 g de persulfate de sodium dans 12,4 g

d'eau.

#### Préparation du latex photochromique

On ajoute dans le réacteur par les entrées prévues à cet effet, en 4 heures et en parallèle, la émulsion I et la solution d'amorçage. (L'addition de la première goutte de persulfate de sodium indique le temps zéro de la réaction de polymérisation). La température de la réaction est de 70°C.

Le produit obtenu est un latex photochromique d'acrylate de butyle/méthacrylate de méthyle 70/30, statistique, selon l'invention ayant les caractéristiques suivantes:

10

<u>Extrait sec (%)</u>	<u>Taille de particules (nm)</u>	<u>pH</u>
42	180	7

#### Préparation d'un second latex statistique,photochromique

15

##### ABu(60)-MMA(40)

Le latex est préparé dans les mêmes conditions que ci-dessus excepté que les quantités de monomères utilisées sont :

ABu 161,9 g

MMA 107,4 g

20

La quantité introduite en composé photochromique Pch est de 4,34% par rapport au poids des monomères ABu et MMA.

Le produit obtenu est un latex photochromique d'acrylate de butyle/méthacrylate de méthyle 60/40,statistique,ayant les caractéristiques suivantes:

25

<u>Extrait sec (%)</u>	<u>Taille de particules (nm)</u>	<u>pH</u>
43	190	7

30

#### Préparation d'un latex de structure coeur/écorce ABu/MMA 70/30

Le coeur du latex a été préparé dans un premier temps en coulant en 2h48 l'émulsion I, puis dans un second temps, l'écorce en coulant en 1h12 l'émulsion II.

La solution d'amorçage est coulée en parallèle dans le mélange réactionnel, pendant une durée de 4 heures à partir de l'ajout de la première goutte d'émulsion I.

Les compositions du pied de cuve, des émulsions I et II et de la solution d'amorçage sont indiquées dans le tableau ci-dessous:

	Pied de cuve	émulsion I	émulsion II	Amorçage
Eau (g)	148,9	115,4	49,4	12,4
DISP.3065 (g)(2% poids/M)	0,82	5,15	2,21	
DISP.FES (g)(2%	0,55	3,36	1,44	
NaHCO <sub>3</sub> (g)		0,4	0,17	
ABu (g)		185,7		
MMA (g)			79,6	
Persulfate de sodium (g)				1,6
Pch (4,41% en poids/M)		11,7		

Le produit obtenu est un latex photochromique d'acrylate de butyle/méthacrylate de méthyle 70/30, coeur/noyau, selon l'invention ayant les caractéristiques suivantes:

	<u>Extrait sec (%)</u>	<u>Taille de particules (nm)</u>	<u>pH</u>
	44	210	7

Les performances des composés photochromiques déposés en film apparaissent dans les figures 1 et 2 en annexe (Transmission spectrale relative en fonction du temps).

(Latex statistique ABu(70)/MMA(30) (fig.1), et latex coeur/écorce décrit ci-dessus (fig.2)).

Les films de latex étaient déposés sur des verres ORMA<sup>®</sup> plan par centrifugation à des épaisseurs 6 µm.

Les propriétés spectro-cinétiques des films ont été mesurées dans les conditions suivantes:



Température:20°C (Régulation par air)

Pas d'éclairement visible

Eclairement UV:10,2W/m<sup>2</sup>

5 10 minutes coloration par irradiation UV définie ci-dessus  
/ 30 minutes de décoloration, après arrêt de l'irradiation  
UV.

10

15

20

25

30

35

## REVENDICATIONS

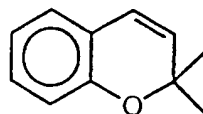
1. Procédé de préparation d'un latex à propriétés photochromiques comportant les étapes suivantes

(1) la préparation d'une émulsion aqueuse I d'une composition A comprenant :

5 au moins un monomère organique Z à groupement  $C=C$ , polymérisable par voie radicalaire, et

un ou plusieurs composé(s) photochromique(s) organique(s) comportant un noyau de formule :

10



15

(2) la polymérisation en présence d'un amorceur soluble dans l'eau de la composition A de monomère(s) organique(s) afin d'obtenir le dit latex à propriétés photochromiques.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la polymérisation de la composition A est au moins partielle et on ajoute  
20 au latex issu de cette polymérisation au moins partielle de la composition A une seconde émulsion aqueuse II renfermant une composition B d'au moins un monomère organique polymérisable par voie radicalaire, puis l'on polymérise la dite composition B afin d'obtenir un latex de particules photochromiques au moins ébiphasiques.

25

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le latex biphasique possède une structure cœur/écorce.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'amorceur soluble dans l'eau est introduit de façon progressive dans l'émulsion aqueuse I, pendant la durée de  
30 l'étape de polymérisation (2).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'amorceur soluble dans l'eau et l'émulsion aqueuse I sont chacun introduits progressivement dans le milieu

réactionnel pendant la durée de l'étape de polymérisation (2).

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'amorceur soluble dans l'eau est choisi parmi les persulfates alcalins et d'ammonium, préférentiellement le persulfate de potassium ou de sodium.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le pourcentage en poids de l'amorceur par rapport au(x) monomère(s) organique(s) polymérisables par voie radicalaire utilisés pour la préparation du latex à propriétés photochromiques est compris entre 0,1 et 1%.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'un au moins des monomères Z est un monomère basse Tg qui conduit à un homopolymère dont la température de transition vitreuse Tg est inférieure ou égale à 0°C.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le monomère organique Z est un monomère (méth)acrylate d'alkyle.

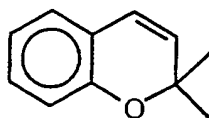
20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le monomère basse Tg représente au moins 40% en poids des monomères polymérisables par voie radicalaire.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les particules du latex à propriétés photochromiques obtenu présentent un diamètre de 50 à 400 nm.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'extrait sec du latex représente de 30 à 50% du poids total du latex.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le pH du latex est compris entre 5 et 7.

30 14. Latex à propriétés photochromiques, caractérisé par le fait qu'il comprend des particules d'un matériau polymère résultant de la polymérisation par voie radicalaire d'au moins un monomère organique Z à groupement C=C renfermant un ou plusieurs composé(s) photochromique(s) organique(s) comportant un noyau de formule:



5

les particules de matériau polymère ayant une taille de 50 à 400 nm, de préférence de 80 à 300 nm et mieux de 150 à 250nm.

15. Latex selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le ou les composé(s) photochromique(s) organique(s) ne comportent pas de noyau indoline.

10

16. Latex selon la revendication 14 ou 15, caractérisé par le fait que les particules de matériau polymère ont une structure biphasique, de préférence de type coeur/écorce.

17. Latex selon la revendication 16, caractérisé par le fait que le ou les composé(s) photochromique(s) organique(s) sont contenus dans le coeur des particules.

15

18. Latex selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé par le fait que l'extrait sec du latex représente 30 à 50% du poids total du latex.

20

19. Substrat revêtu d'un film obtenu par séchage du latex selon l'une quelconque des revendications 14 à 18.

20. Substrat selon la revendication 19, caractérisé par le fait que le film a une épaisseur de 3 à 20  $\mu\text{m}$ .

21. Substrat selon l'une quelconque des revendications 20 à 21, caractérisé par le fait qu'un revêtement anti-abrasion est appliqué sur le film séché de latex.

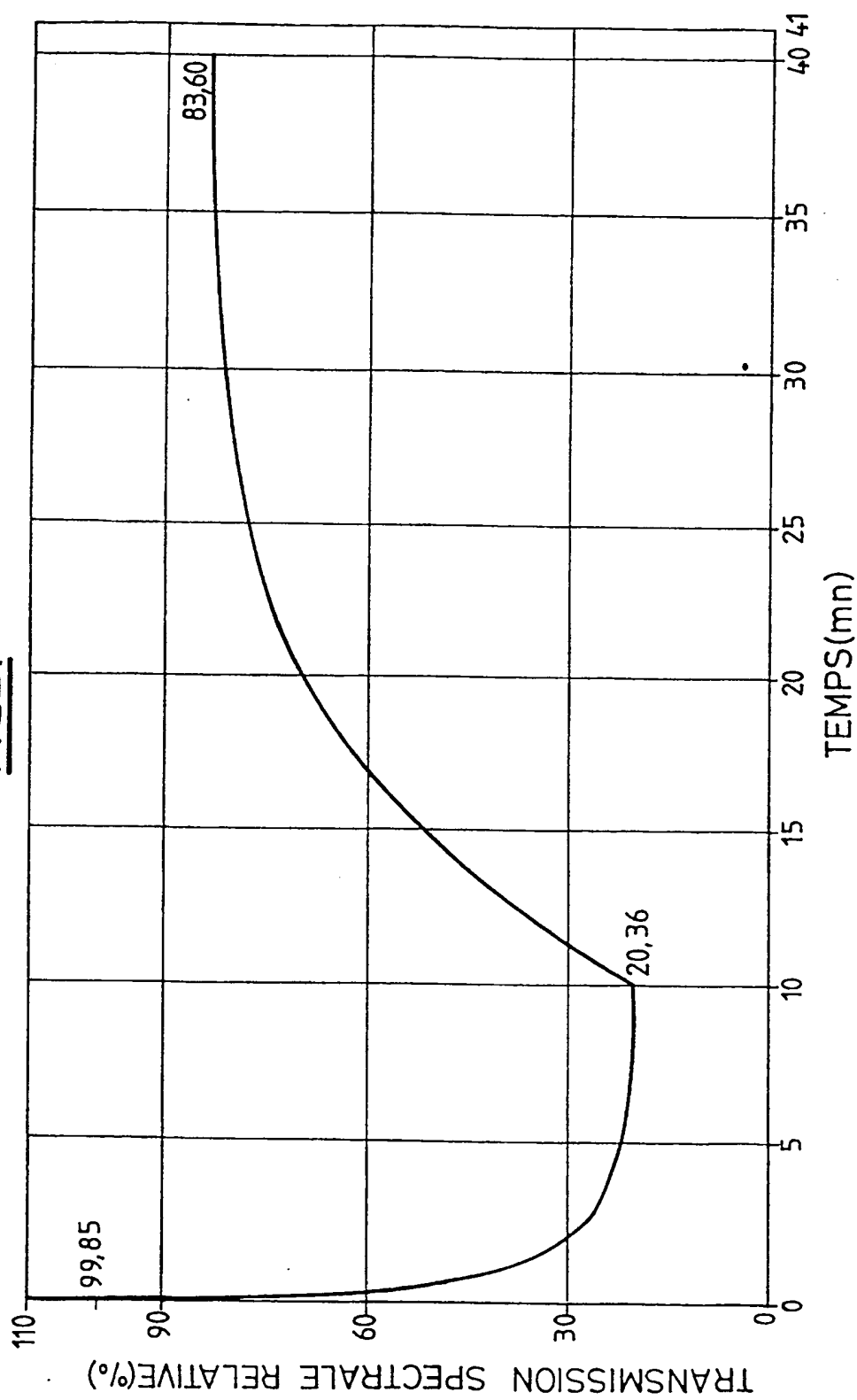
25

22. Substrat selon la revendication 22, caractérisé par le fait qu'un revêtement anti-reflet est appliqué sur le revêtement anti-abrasion.

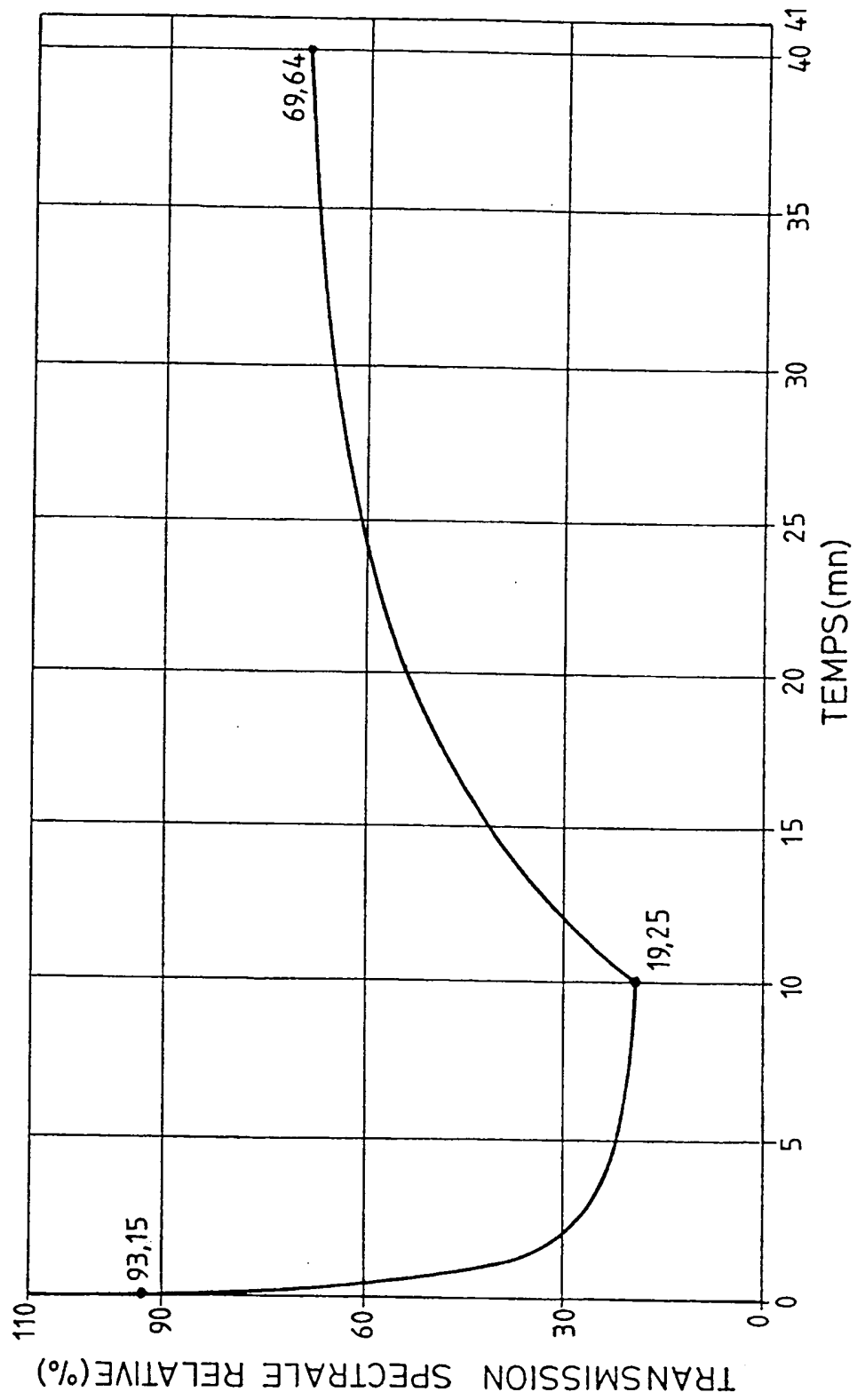
23. Substrat selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé par le fait qu'il constitue une lentille ophtalmique.

30

1/2

FIG\_1

2 / 2

FIG-2

## PCT/FR 00/00397

IPC 7 C09K9/02 G02B1/10

B. FIELDS SEARCHED

IPC 7 C09K G02B

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RU 2 095 836 C (VOJSKOVAYA CHAST 33825) 10 November 1997 (1997-11-10) cited in the application the whole document	1, 14
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 4, 23 July 1990 (1990-07-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 25698, YAMAMOTO, KEIICHIRO ET AL: "Water-dispersible photochromic compound compositions for pens" XP002121209	14
A	abstract & JP 02 020575 A (TORAY INDUSTRIES, INC., JAPAN) 24 January 1990 (1990-01-24)	1
	-/-	

**Y** Patent family members are listed in annex.

"&" document member of the same patent family

Date of mailing of the international search report

07/06/2000

Authorized officer

Shade, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/FR 00/00397

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 270 321 A (MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSHO) 9 March 1994 (1994-03-09) examples 1-6	14
A	EP 0 873 881 A (PILOT INK CO LTD) 28 October 1998 (1998-10-28) page 8, line 23 -page 9, line 6	1,14,19
A	EP 0 346 484 A (JAPAN CAPSULAR PRODUCTS INC ;MITSUBISHI CHEM IND (JP)) 20 December 1989 (1989-12-20) the whole document	1,14,19



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. nat. Application No

PCT/FR 00/00397

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
RU 2095836	C	10-11-1997	NONE	
JP 2020575	A	24-01-1990	NONE	
GB 2270321	A	09-03-1994	NONE	
EP 0873881	A	28-10-1998	JP 11129623 A JP 11005973 A CA 2235295 A US 5919404 A	18-05-1999 12-01-1999 23-10-1998 06-07-1999
EP 0346484	A	20-12-1989	JP 2110174 A DE 3854327 D DE 3854327 T WO 8905335 A JP 8023008 B US 5017225 A	23-04-1990 21-09-1995 18-01-1996 15-06-1989 06-03-1996 21-05-1991

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/00397

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C09K9/02 G02B1/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09K G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	RU 2 095 836 C (VOJSKOVAYA CHAST 33825) 10 novembre 1997 (1997-11-10) cité dans la demande le document en entier	1, 14
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 4, 23 juillet 1990 (1990-07-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 25698, YAMAMOTO, KEIICHIRO ET AL: "Water-dispersible photochromic compound compositions for pens" XP002121209	14
A	abrégé & JP 02 020575 A (TORAY INDUSTRIES, INC., JAPAN) 24 janvier 1990 (1990-01-24) — —/—	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tout autre moyen

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Shade, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dossier Internationale No

PCT/FR 00/00397

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 2 270 321 A (MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSHO) 9 mars 1994 (1994-03-09) exemples 1-6	14
A	EP 0 873 881 A (PILOT INK CO LTD) 28 octobre 1998 (1998-10-28) page 8, ligne 23 -page 9, ligne 6	1,14,19
A	EP 0 346 484 A (JAPAN CAPSULAR PRODUCTS INC ;MITSUBISHI CHEM IND (JP)) 20 décembre 1989 (1989-12-20) le document en entier	1,14,19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/00397

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
RU 2095836	C	10-11-1997	AUCUN	
JP 2020575	A	24-01-1990	AUCUN	
GB 2270321	A	09-03-1994	AUCUN	
EP 0873881	A	28-10-1998	JP 11129623 A	18-05-1999
			JP 11005973 A	12-01-1999
			CA 2235295 A	23-10-1998
			US 5919404 A	06-07-1999
EP 0346484	A	20-12-1989	JP 2110174 A	23-04-1990
			DE 3854327 D	21-09-1995
			DE 3854327 T	18-01-1996
			WO 8905335 A	15-06-1989
			JP 8023008 B	06-03-1996
			US 5017225 A	21-05-1991